

REC'D 2 4 JAN 2005 WIPO PCT

### BREVET D'INVENTION

#### CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

#### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

**Martine PLANCHE** 

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1.a) OU b)

7/22010/4

SIEGE

26 bis, rue de Saint-Petersbourg INSTITUT

NATIONAL DE

LA PROPRIETE

INDUSTRIELLE

75800 PARIS cedex 08 Téléphone: 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie: 33 (0)1 53 04 45 23

www.inpl.fr

FTARIISSEMENT PIIBLIC NATIONAL

CREE PAR LA LOI Nº 51-444 DU 19 AVRIL 1951



#### BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

*cerfa*Nº 11354\*03

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

léphone : 33 (1) 53 04 55	04 relecopie: 00 (=)		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire 118 540 @W/ 210502		
	Réservé à l'INPI		MANDATAIRE DI DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE		
REMISE DES PIÈCES		•	À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE		
THE 14 NOV			*Cabinet Hecké		
38 INPI GRI			World Trade Center - Europole		
N° D'ENRÉGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'IN	0313325		5, place Robert Schuman		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	1 4 NOV. 2003		BP 1537 38025 Grenoble Cedex 1		
Vos références pou (facultatif)	er ce dossier PA1809				
Confirmation d'un dépôt par télécopie		□ N° attribué par l'INPI à la télécopie  Cochez l'une des 4 cases suivantes			
NATURE DE LA		والمراق والمستوجعات المراجعة المشتقد والمراق والمستويد والمراجع وا	5 4 cases suivantes		
Demande de bro	a second of the		any side if were witnessed in the second sec		
Demande de ce	rtificat d'utilite				
Demande divisi	onnaire				
	Demande de brevet initiale	No	. Date		
	de de certificat d'utilité initiale	N°	Date		
	d'une demande de				
hransiormation	n Demande de brevet initiale	N°	Date		
		Pave ou organisa	ation		
DÉCLARATIO	N DE PRIORITÉ	Pays ou organisa	ation N°		
	DU BÉNÉFICE DE	Date Pays ou organisa	ation		
	DÉPÔT D'UNE	Date	N°		
	NTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation  N°  Date  S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
		S'ilva			
F. M. FRANKINGSPAN, DAVE HT			e morale		
E DEMANDEU	R (Cochez l'une des 2 cases				
Nom ou dénomination sociale		Commissa	ariat à l'Energie Atomique		
Prénoms			to the balance of industrial		
Forme juridique		<u>Etablissement F</u>	Public de Caractère scientifique, technique et industriel		
N° SIREN	a manada managa aya da ahan aya ahan a		m none against the property against a second of the contract o		
Code APE-NA	AF	31- 33 ru	e de la Fédération		
Domicile ou			louis		
siège	Code postal et ville	75752 P	aris		
- 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Pays	française			
Nationalité  No de téléphone (Écultatif)		II all yalse	N° de télécopie (facultalif)		
N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)			# # # # # # # # # # # # # # # # # # #		
Adresse electroflique Quounuity		☐ S'il yaplı	us d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		

## AVAILABLE COL



Réservé à l'INPI

#### BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2





	SE DES PIÈCES 14 NO\	/ 2003	•			
	38 INPI GI					
וים פא	ENREGISTREMENT INAL ATTRIBUÉ PAR L	031332	25		PA1809FR	DB 540 W / 210502
6	MANDATAIRE	(s.ll.); a lieu);				
	Nom			Hecké	a and the control of the late	Jouvray
***************************************	Prénom		np	Gérard		Marie-Andrée
Cabinet ou Société			Cabinet Hecké (S.A.)			
** •	N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			, це в перену в оплатителну — п дероглама. С тода це оплавите па		
	Advoces	Rue		World Trade Center - Europole 5, place Robert Schuman - BP 1537		
	Adresse	Code postal et ville		38025 Grenoble Cedex		
		Pays	pagenth, did page of t	France		
_	N° de téléphor			04 76 84 95		B. Las all and <del>malacon laboral framed the file of the state of the st</del>
	N° de télécopie (facultatif)		e sees es a	04 76 84 95 48		
- Dicardia	Adresse électronique (facultatif)		1477-4	hecke@dial.oleane.com  Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
74	7 INVENTEUR (S)				int necessairement des	personnes physiques
	Les demandeurs et les inventeurs		Oui  Non: Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)			
	sont les mêmes personnes  RAPPORT DE RECHERCHE		Non: Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)			
8						and a straightful and the
Établissement immédiat ou établissement différé					•	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)			Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt  Oui  Non			
9.	RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques  Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)  Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG		
10	SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS			☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
	Le support élec	ctronique de données e	st joint		•	
	La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		c le			
		utilisé l'imprimé «Su ombre de pages join	· 1			
	OU DU MAND	OU DEMANDEUR DATAIRE ité du signataire)	CPI	ard Hecké 95-1201 ie-Andrée Jo 01-0410	uvray	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  D.F.GR

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

1

#### Procédé de fabrication d'une micro-batterie au lithium

#### Domaine technique de l'invention

5

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une micro-batterie au lithium comportant successivement la formation, sur un substrat, de premier et second collecteurs de courant, d'une cathode, d'un électrolyte comportant un composé lithié et d'une anode comportant du lithium.

10

15

20

#### État de la technique

Actuellement, la plupart des micro-batteries au lithium est réalisée par dépôt de couches minces à travers des masques destinés à définir la forme définitive des différents éléments constitutifs de la micro-batterie. Ainsi, dans une micro-batterie, les collecteurs de courant, la cathode et l'électrolyte sont généralement réalisés par un dépôt physique en phase vapeur (PVD ou "Physical Vapor Deposition"), sur un substrat. Les collecteurs de courant sont, par exemple, en platine tandis que la cathode peut être en disulfure de titane ( $TiS_2$ ), en oxysulfure de titane ( $TiO_xS_y$ ), en oxyde de vanadium ( $V_xO_y$ ). L'électrolyte comporte un composé lithié tel qu'un oxynitrure de phosphore et de lithium

(LiPON) et un dépôt de lithium métallique par évaporation à travers un masque permet de définir l'anode.

Cette technique de masquage est très adaptée à des dimensions centimétriques et plus. Cependant, la technique de masquage induit une contamination particulaire et le masque utilisé peut rayer la couche sur lequel il est déposé, risquant, ainsi, d'endommager fortement la micro-batterie. Enfin, lorsque la taille des composants d'une micro-batterie est réduite, le masque peut s'avérer très néfaste, notamment à cause des effets de bords qui peuvent se produire. De plus, les micro-batteries actuelles sont développées pour être incorporées dans des micro-composants utilisant tout type de technologies microélectroniques. Il est donc nécessaire que les techniques de réalisation des micro-batteries soient compatibles avec les technologies microélectroniques classiquement utilisées.

**5** 

10

15

20

De même, avec la technologie actuelle de dépôt à travers un masque, la microbatterie en cours de réalisation ne peut ni être placée à l'air libre, ni être déplacée entre deux étapes de dépôt car l'eau, l'air et l'humidité sont néfastes vis-à-vis des composés lithiés ou du lithium compris dans la micro-batterie. Ainsi, la mise en œuvre du procédé de fabrication s'avère encore difficile à industrialiser, très coûteuse et n'est pas compatible avec les technologies mises en œuvre dans le domaine de la microélectronique. Une fois la micro-batterie au lithium fabriquée, l'anode en composé lithié étant exposée, il est également connu de déposer une enveloppe de protection sur la totalité de la micro-batterie pour protéger l'anode contre l'environnement extérieur. L'enveloppe de protection est, par exemple, formée de couches métalliques et d'une couche de parylène®. Ainsi, au cours de sa réalisation et jusqu'à l'étape finale d'encapsulation, la micro-batterie reste sous une atmosphère neutre, par exemple sous argon.

Pour remédier au problème de la sensibilité de l'anode à l'air, le document WO-A1-0060689 décrit un mode de fabrication d'une batterie au lithium dans lequel l'anode en lithium métallique est formée par un plaquage électrochimique entre le collecteur de courant anodique et une couche de recouvrement, pendant la charge initiale de la batterie. Ainsi, avant sa mise en charge initiale, la batterie ne comporte pas de matériau anodique et peut subir un traitement thermique à une température de 250°C, à l'air pendant 10 minutes, sans que la capacité de charge et de décharge ne se dégrade.

#### Objet de l'invention

20

5

10

15

L'invention a pour but la fabrication d'une micro-batterie au lithium facile à mettre en œuvre, peu coûteuse et compatible avec les technologies mises en

œuvre dans le domaine de la microélectronique, notamment pour incorporer une telle micro-batterie sur un micro-composant tel qu'un circuit intégré.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que l'étape de formation de l'électrolyte comporte au moins les opérations successives suivantes :

5

- dépôt d'une couche mince électrolytique sur le substrat muni des collecteurs de courant et de la cathode,
- dépôt, sur la couche mince électrolytique, d'une première couche mince de protection chimiquement inerte par rapport au lithium puis d'une première couche mince de masquage,
- réalisation d'un masque par photolithographie sur la première couche mince de masquage,
- gravure sélective de la première couche mince de masquage puis retrait du masque,
- gravure sélective de la première couche mince de protection et de la couche mince électrolytique de manière à former l'électrolyte dans la couche mince électrolytique, et retrait des premières couches minces de protection et de masquage.
- Selon un développement de l'invention, la première couche mince de protection est constituée par un premier matériau choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, du carbone amorphe hydrogéné,

du carbone amorphe fluoré et hydrogéné, un nitrure de carbone amorphe fluoré et hydrogéné.

Selon un autre développement de l'invention, la première couche mince de masquage est constituée par un second matériau distinct du premier matériau et choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, un nitrure de silicium et un oxyde de silicium.

5

15

- Selon un mode de réalisation préférentiel, la formation de l'anode comporte au moins les étapes suivantes :
  - dépôt d'une couche mince anodique sur le substrat muni des collecteurs de courant, de la cathode et de l'électrolyte,

<u>.</u>

- dépôt d'une troisième couche mince de protection puis d'une seconde couche mince de masquage sur la couche mince anodique,
  - réalisation d'un masque par photolithographie sur la seconde couche mince de masquage,
  - gravure sélective de la seconde couche mince de masquage puis retrait du masque,
- gravure sélective de la troisième couche mince de protection et de la couche mince anodique de manière à former l'anode dans la couche mince anodique et retrait des couches minces de protection et de masquage.

#### Description sommaire des dessins

5

10

15

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

Les figures 1 à 5 représentent, en coupe, des étapes successives de fabrication de collecteurs de courant et d'une cathode sur un substrat, selon l'art antérieur.

Les figures 6 à 9 représentent, en coupe, différentes étapes de formation d'un électrolyte selon l'invention.

La figure 10 représente, en coupe, une étape d'encapsulation de l'électrolyte formé selon les figures 6 à 9.

Les figures 11 à 14 représentent, en coupe, différentes étapes de formation d'une anode selon l'invention.

La figure 15 représente, en coupe, une micro-batterie au lithium fabriquée selon l'invention.

La figure 16 représente une vue en coupe de la micro-batterie au lithium selon la figure 15, munie d'une couche de protection.

La figure 17 représente une vue en coupe de la micro-batterie au lithium selon la figure 15, munie d'une enveloppe de protection.

#### Description de modes particuliers de réalisation.

5

10

15

20

Comme illustré à la figure 5, les premières étapes de fabrication d'une microbatterie au lithium consistent à former des premier et second collecteurs de courant 2a et 2b et une cathode 3 sur une face 1a d'un substrat 1. Les premières étapes de fabrication de la micro-batterie au lithium peuvent être réalisées par tout type des méthodes connu.

De préférence et comme représenté aux figures 1 et 2, pour former les premier et second collecteurs de courant 2a et 2b, une couche mince 2, par exemple en platine, en titane ou en or et d'une épaisseur de 200nm, est déposée sur la totalité du substrat 1 par dépôt physique en phase vapeur (PVD ou "Physical Vapor Deposition") ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou "Chemical Vapor Deposition"). Le substrat 1 peut être, par exemple, une plaque en silicium ou une plaque en silicium contenant un circuit intégré à la demande également appelé circuit ASIC ("Application Specific Integrated circuit"). La couche mince 2 est ensuite recouverte par une couche mince en résine photosensible qui est photolithographiée de manière à former des premier et second éléments de masquage 4a et 4b (figure 1). Les premier et second éléments de masquage 4a et 4b déterminent respectivement la forme et la position des premier et second collecteurs de courant 2a et 2b sur la face 1a du substrat 1, par gravure plasma (figure 2). La gravure plasma est, par exemple, réalisée avec un mélange d'argon, d'azote et de tétrafluorure de carbone (CF<sub>a</sub>).

La cathode 3 est ensuite formée sur le premier collecteur de courant 2a en déposant, par dépôt PVD ou CVD, une couche mince cathodique 3a d'environ 1,5µm sur la totalité de la face 1a du substrat 1 munie des premier et second collecteurs 2a et 2b (figure 3). Une couche mince en résine photosensible est ensuite déposée sur la totalité de la couche mince cathodique 3a, puis elle est photolithographiée pour former un troisième élément de masquage 4c (figure 4). Le troisième élément de masquage 4c disposé au-dessus du premier collecteur de courant 2a détermine la forme et la position de la cathode 3, lors d'une étape de gravure plasma (figure 5). La cathode 3 recouvrant totalement le premier collecteur de courant 2a est constituée par tout type de matériau connu à cet effet, et, à titre d'exemple, elle peut être en disulfure de titane (TiS<sub>2</sub>), en pentoxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou en oxysulfure de titane également appelé "TiOS" ou TiO<sub>x</sub>S<sub>y</sub>.

Actuellement, les éléments constitutifs de la micro-batterie au lithium contenant des composés lithiés très sensibles à l'oxygène, à l'azote et à l'eau, ne peuvent être formés avec les techniques mises en œuvre pour réaliser les collecteurs de courant 2a et 2b et la cathode 3 et notamment par photolithographie et par gravure. En effet, certaines étapes comme le retrait des éléments de masquage en résine et le déplacement du substrat 1 entre deux étapes de réalisation de l'élément constitutif peuvent induire une contamination particulaire et/ou une détérioration des composants lithiés. Avant de réaliser une photolithographie et une gravure par plasma, il serait possible de déposer une couche mince de

protection sur la couche mince comportant le composant lithié. Une telle couche mince de protection ne serait cependant pas suffisante pour empêcher la détérioration de la couche mince en composant lithié, notamment lors du retrait des éléments de masquage.

5

10

15

20

Pour surmonter cet inconvénient, l'invention utilise un double masquage constitué de deux couches minces superposées distinctes, permettant à la fois d'utiliser les technologies de la microélectronique, notamment la photolithographie et la gravure par plasma, et d'éviter tout endommagement des couches en composé lithié. Le double masquage est constitué par des matériaux inertes vis-à-vis du lithium et permettant la gravure de la couche mince en composé lithié.

Ainsi, comme illustré aux figures 6 à 9, l'électrolyte 5 comportant au moins un composé lithié, par exemple un oxynitrure de phosphore et de lithium (LiPON), est formé sur la face 1a du substrat 1 munie des premier et second collecteurs de courant 2a et 2b et de la cathode 3. L'électrolyte 5 recouvre la totalité de l'anode 3, une partie de la face 1a du substrat 1 disposée entre les premier et second collecteurs de courant 2a et 2b et une partie du second collecteur de courant 2b (figure 9). Comme représentée à la figure 6, pour former l'électrolyte 5 et notamment définir sa forme et sa position, une couche mince électrolytique 5a, comportant au moins un composé lithié et d'une épaisseur de l'ordre de 1µm est déposée sur la totalité de la face 1a du substrat 1 munie des collecteurs de

courant 2a et 2b et de la cathode 3. Le dépôt de la couche mince électrolytique 5a est, par exemple, un dépôt physique en phase vapeur. Pour protéger le composé lithié contenu dans la couche mince électrolytique 5a, une première couche mince de protection 6a constituée par un matériau chimiquement inerte par rapport au lithium et une première couche mince de masquage 7a sont successivement déposées sur la totalité de la couche mince électrolytique 5a, formant ainsi un empilement dit double masquage. Le double masquage est, par exemple, réalisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD ou "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition").

10

5

La première couche de protection 6a et la première couche de masquage 7a sont, de préférence, respectivement constituées par des premier et second matériaux distincts pouvant être choisis parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné (SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, également noté SiC<sub>x</sub>:H, avec  $0 < x \le 1$ ), un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné (SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, également noté SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>:H, avec  $0 < x \le 2$  et  $0 < y \le 1$ ) et un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné (SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>, également noté SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H, avec  $0 < x \le 1$  et  $0 < y \le 1,33$ ).

20

15

Le premier matériau de la première couche de protection 6a peut également être choisi parmi du carbone amorphe hydrogéné (CH<sub>x</sub> ou C:H), du carbone amorphe fluoré et hydrogéné également noté CF<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ou CF<sub>x</sub>:H ou un nitrure de carbone amorphe fluoré et hydrogéné (CN<sub>x</sub>F<sub>y</sub>H<sub>z</sub> également noté CN<sub>x</sub>F<sub>y</sub>:H). Le second matériau de la première couche de masquage 7a peut également être

Ċ

5

10

15

20

choisi parmi un nitrure de silicium (SiN) ou un oxyde de silicium tel que SiO<sub>2</sub>. Du carbone amorphe hydrogéné (CH<sub>x</sub> ou C:H) et/ou du silicium amorphe hydrogéné (SiH<sub>x</sub> ou Si:H) pourraient également être utilisés comme matériaux inertes vis-àvis du lithium car les matériaux à base de lithium ne réagissent pas avec le silicium ou le carbone. Cependant, ces deux derniers matériaux ne sont pas suffisamment imperméables pour assurer seuls l'étanchéité de la couche en matériau lithié.

La première couche de protection 6a recouvre totalement la couche mince électrolytique 5a de manière à former une encapsulation étanche de ladite couche mince électrolytique 5a tandis que la première couche mince de masquage 7a permet de réaliser une étape de photolithographie puis une gravure de la couche électrolytique 5a, sans l'endommager.

Ainsi, comme représentée à la figure 7, l'étape de photolithographie consiste à déposer une couche mince en résine photosensible sur la totalité de la couche mince de masquage 7a, puis à l'insoler à travers un masque de manière à obtenir un quatrième élément de masquage 4d en résine photosensible, une fois les parties insolées éliminées (dans le cas d'une résine photosensible positive). Le quatrième élément de masquage 4d recouvrant une partie de la première couche de masquage est disposé au-dessus de la totalité de la cathode 3, de la partie de la face 1a du substrat comprise entre les premier et second collecteurs de courant 2a et 2b et d'une partie du second collecteur de courant 2b.

La première couche de masquage 7a étant directement en contact avec l'élément de masquage en résine photosensible lors de l'étape de photolithographie et avec le plasma de gravure, elle présente des caractéristiques de gravure différentes de celles de la première couche de protection et son épaisseur est, de préférence, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. La première couche de masquage 7a présente également une bonne adhésion sur la première couche de protection 6a et elle peut également jouer un rôle de couche anti-réflective pour l'étape de photolithographie, en éliminant les rayons lumineux parasites qui pourraient sensiblement modifier la forme de l'élément de masquage.

Les premières couches de protection 6a et de masquage 7a ainsi que la couche mince électrolytique 5a ont un comportement différent vis-à-vis de la gravure par plasma. Ainsi, il est possible de réaliser des gravures sélectives permettant de ne pas endommager la couche électrolytique 5a lors de l'élimination du quatrième élément de masquage 4d en résine photosensible. En effet, l'élément de masquage est généralement éliminé au moyen d'un solvant risquant d'endommager le composé lithié de la couche électrolytique si celui-ci n'était pas protégé par le double masquage. La technique de double masquage permet ainsi au matériau lithié de ne jamais être en contact avec l'environnement, et notamment grâce à la sélectivité des gravures successives.

Ainsi, comme représentée à la figure 8, la première couche de masquage 7a est gravée, de préférence par plasma, le quatrième élément de masquage 4d définissant la forme et la position de la première couche de masquage restant. En effet, seule la partie libre de la couche de masquage 7a, c'est-à-dire la partie non recouverte par le quatrième élément de masquage 4c est retirée par gravure. Puis, le quatrième élément de masquage 4d est retiré par tout type de moyen connu et notamment au moyen d'un solvant.

5

10

15

20

Comme illustré aux figures 8 et 9, l'électrolyte 5 est formé, dans la couche mince électrolytique 5a, par une gravure sélective de préférence par plasma de la première couche de protection 6a et de la couche mince électrolytique 5a. Seules les parties de la première couche de protection et de la couche mince électrolytique non recouvertes par la première couche de masquage 7a sont retirées par gravure. Ainsi, la forme et la position de l'électrolyte 5 est déterminée par la forme et la position de la première couche de masquage 7a, une fois celle-ci gravée. Les premières couches de protection 6a et de masquage 7a sont ensuite retirées.

Pour former l'anode, il peut être nécessaire de déplacer la micro-batterie au lithium en cours de réalisation et donc de la placer à l'air libre, ce qui risquerait d'endommager l'électrolyte 5 comportant un composant lithié. Dans ce cas, une seconde couche de protection 6b est déposée sur la totalité de la surface de la

face 1a du substrat 1 munie des collecteurs de courant 2a et 2b, de la cathode 3 et de l'électrolyte 5, de manière à recouvrir totalement et de manière étanche l'électrolyte 5 (figure 10). A titre d'exemple, la seconde couche de protection 6b peut être constituée par le même matériau que la première couche de protection 6a et elle peut être déposée par un dépôt PECVD. La seconde couche de protection 6b sera retirée, une fois que la micro-batterie au lithium sera replacée dans un environnement neutre.

L'anode, le plus souvent constituée par du lithium métallique, peut également être formée par les technologies utilisées dans le domaine de la microélectronique, en utilisant également un double masquage tel que celui utilisé pour former l'électrolyte 5. Ainsi, comme représentée à la figure 11, la seconde couche de protection 6b est retirée pour libérer l'électrolyte 5, la face 1a libre du substrat 1 et la partie libre du seconde collecteur 2b. Une couche mince anodique 8a, de préférence en lithium métallique, est ensuite déposée, de manière homogène, sur la totalité de la face 1a du substrat 1 de sorte que la couche mince anodique 8a recouvre la surface libre du substrat 1, l'électrolyte 5 et la partie libre du second collecteur 2b (figure 12). Une troisième couche mince de protection 6c et une seconde couche mince de masquage 7b sont alors successivement déposées sur la totalité de la couche mince anodique 8a de manière à former un double masquage. La troisième couche mince de protection 6c peut être constituée par le même matériau que la première couche

mince de protection tandis que la seconde couche mince de masquage 7b peut être constituée par le même matériau que la première couche de masquage 7a.

Comme pour la formation de l'électrolyte 5, une couche mince en résine photosensible est déposée sur la seconde couche mince de masquage 7b puis elle est photolithographiée pour obtenir un cinquième élément de masquage 4e destiné à définir la forme et la position de la seconde couche mince de masquage 7a lors d'une opération de gravure sélective par plasma de la seconde couche de masquage (figure 14). Puis, la troisième couche de protection 6c et la couche mince anodique 8a sont ensuite gravées sélectivement par plasma à travers la seconde couche de masquage 7b, définissant ainsi la forme finale et la position de l'anode 8. A la figure 8, l'anode 8 recouvre totalement l'électrolyte 5 et le second collecteur 2b. La troisième couche de protection 6c et la seconde couche de masquage 7b sont ensuite retirées pour libérer l'anode 8 (figure 15). La troisième couche de protection 6c est, de préférence, constituée par le même matériau que la première couche de protection 6a tandis que la seconde couche de masquage 7b est, de préférence, constituée par le même matériau que la première couche de masquage 7a.

Une fois la micro-batterie au lithium formée, une quatrième couche de protection 6d peut être disposée sur la totalité de l'empilement formé par les collecteurs de courant 2a et 2b, la cathode 3, l'électrolyte 5 et l'anode 8 (figure 16). La quatrième couche de protection 6d est, de préférence, constituée par le même

matériau que la première couche de protection. Ceci permet de réaliser une encapsulation étanche de l'empilement, et notamment de l'anode, les protégeant ainsi contre toute contamination extérieure. Il est alors possible de déplacer ou de stocker à l'air libre la micro-batterie au lithium sans risquer de l'endommager.

5

10

15

20

Dans une variante de réalisation illustrée à la figure 17, la quatrième couche de protection peut être remplacée par une enveloppe de protection 9 comportant au moins des première et seconde couches d'encapsulation 9a et 9b superposées et distinctes. Les première et seconde couches d'encapsulation 9a et 9b sont successivement déposées, sur la totalité de l'anode 8, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C. La première couche d'encapsulation 9a comporte au moins un matériau chimiquement inerte par rapport au lithium, choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, du carbone amorphe hydrogéné, du carbone amorphe fluoré et du silicium amorphe hydrogène. La seconde couche d'encapsulation 9b comporte un matériau choisi parmi un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, un nitrure de silicium amorphe hydrogéné et du carbone amorphe fluoré. Il est également possible de déposer, avant le dépôt de la seconde couche d'encapsulation 9b, une couche intermédiaire 9c comportant un matériau choisi parmi un oxyde de silicium dopé au phosphore, du carbone amorphe hydrogéné et du carbone amorphe fluoré, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par

plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C. De plus, une couche finale 9c, en carbone amorphe hydrogéné ou en carbone amorphe fluoré, peut également être déposée sur la seconde couche d'encapsulation 9b, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus. Ainsi, la technique de double masque peut être employée pour tout élément constitutif de la micro-batterie comportant un composé lithié. A titre d'exemple, si la cathode comporte un composant lithié, elle sera formée de la même manière que l'électrolyte 5, en utilisant une couche de protection et une couche de masquage destinées à la protéger contre toute contamination extérieure et à permettre de réaliser une étape de photolithographie et une gravure. De plus, tout type de gravure connu peut être employé pour former les différents éléments constitutifs de la micro-batterie au lithium. Ainsi, la gravure par plasma peut être remplacée par une gravure sèche.

Ainsi, un tel procédé de fabrication d'une micro-batterie au lithium est compatible avec les technologies mises en œuvre dans le domaine de la microélectronique, ce qui permet notamment d'incorporer une telle micro-batterie au lithium sur un micro-composant tel qu'un circuit intégré. De plus, contrairement à l'art antérieur dans lequel les éléments constitutifs de la micro-batterie sont formés par dépôt à travers un masque, le fait de pouvoir réaliser

les éléments constitutifs de la micro-batterie par gravure empêche des contacts physiques entre un masque et l'élément constitutif. Ceci réduit le risque de rayures sur l'élément constitutif ainsi que d'éventuelles contaminations particulaires et cela apporte également une meilleure reproductibilité, améliorant ainsi les rendements sur un substrat ou de substrat en substrat.

5

10

Enfin, le fait de pouvoir utiliser les techniques mises en œuvre dans le domaine de la microélectronique permet également de réduire les coûts notamment pour une micro-batterie au lithium incorporée sur un circuit intégré, contrairement aux procédés de fabrication selon l'art antérieur dans lesquels la micro-batterie au lithium devait être collée sur un circuit intégré.

#### Revendications

5

- 1. Procédé de fabrication d'une micro-batterie au lithium comportant successivement la formation, sur un substrat (1), de premier et second collecteurs de courant (2a, 2b), d'une cathode (3), d'un électrolyte (5) comportant un composé lithié et d'une anode (8) comportant du lithium, caractérisé en ce que l'étape de formation de l'électrolyte (5) comporte au moins les opérations successives suivantes :
- dépôt d'une couche mince électrolytique (5a) sur le substrat (1) muni des collecteurs de courant (2a, 2b) et de la cathode (3),
  - dépôt, sur la couche mince électrolytique (5a), d'une première couche mince de protection (6a) chimiquement inerte par rapport au lithium puis d'une première couche mince de masquage (7a),
- réalisation d'un masque (4d) par photolithographie sur la première couche mince de masquage (7a),
  - gravure sélective de la première couche mince de masquage (7a) puis retrait du masque (4d),
- gravure sélective de la première couche mince de protection (6a) et de la couche mince électrolytique (5a) de manière à former l'électrolyte (5) dans la couche mince électrolytique (5a) et retrait des premières couches minces de protection (6a) et de masquage (7a).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première couche mince de protection (6a) est constituée par un premier matériau choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, du carbone amorphe hydrogéné, du carbone amorphe fluoré et hydrogéné, un nitrure de carbone amorphe fluoré et hydrogéné.

5

10

- 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la première couche mince de masquage (7a) est constituée par un second matériau distinct du premier matériau et choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, un nitrure de silicium et un oxyde de silicium.
- 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'une fois l'électrolyte (5a) formé, une seconde couche mince de protection (6b) est déposée sur la totalité du substrat (1) comportant les collecteurs de courant (2a, 2b), la cathode (3) et l'électrolyte (5).
- 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la seconde couche mince de protection (6b) est constituée par le même matériau que la première couche mince de protection (6a).

- 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la formation de l'anode (8) comporte au moins les étapes suivantes:
- dépôt d'une couche mince anodique (8a) sur le substrat (1a) muni des collecteurs de courant (2a, 2b), de la cathode (3) et de l'électrolyte (5),
- 5 dépôt d'une troisième couche mince de protection (6c) puis d'une seconde couche mince de masquage (7b) sur la couche mince anodique (5a),
  - réalisation d'un masque (4e) par photolithographie sur la seconde couche mince de masquage (7b),
- gravure sélective de la seconde couche mince de masquage (7b) puis retrait du
   masque (4e),
  - gravure sélective de la troisième couche mince de protection (6c) et de la couche mince anodique (8a) de manière à former l'anode (8) dans la couche mince anodique (8a) et retrait des couches minces de protection (6c) et de masquage (7b).

• 5

15

- 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la troisième couche mince de protection (6c) est constituée par le même matériau que la première couche mince (6a) de protection (6a) tandis que la seconde couche mince de masquage (7b) est constituée par le même matériau que la première couche mince de masquage (7a).
- 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une fois l'anode (8) formée, il consiste à déposer, sur l'empilement formé par



les collecteurs de courant (2a, 2b), la cathode (3), l'électrolyte (5) et l'anode (8), une quatrième couche de protection (6d).

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quatrième couche mince de protection (6d) est constituée par le même matériau que la première couche mince de protection (6a).

5

10

15

- 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une fois l'anode (8) formée, il consiste à déposer, sur l'empilement formé par les collecteurs de courant (2a, 2b), la cathode (3), l'électrolyte (5) et l'anode (8), une enveloppe de protection (9) recouvrant la totalité de l'empilement pour le protéger contre toute contamination extérieure.
- 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'enveloppe de protection (9) comportant au moins des première et seconde couches d'encapsulation (9a, 9b) superposées et distinctes, la première couche d'encapsulation (9a) comporte au moins un matériau chimiquement inerte par rapport au lithium, choisi parmi un carbure de silicium amorphe hydrogéné, un oxycarbure de silicium amorphe hydrogéné, du carbone amorphe fluoré et du silicium amorphe hydrogène tandis que la seconde couche d'encapsulation (9b) comporte un matériau choisi parmi un carbonitrure de silicium amorphe hydrogéné, un nitrure de silicium amorphe hydrogéné et du carbone amorphe fluoré, les première et seconde couches

d'encapsulation (9a, 9b) étant successivement déposées, sur la totalité de l'anode (8), par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste, avant le dépôt de la seconde couche d'encapsulation (9b), à déposer une couche intermédiaire (9c) comportant un matériau choisi parmi un oxyde de silicium dopé au phosphore, du carbone amorphe hydrogéné et du carbone amorphe fluoré, par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, à une température de dépôt inférieure ou égale à 150°C.



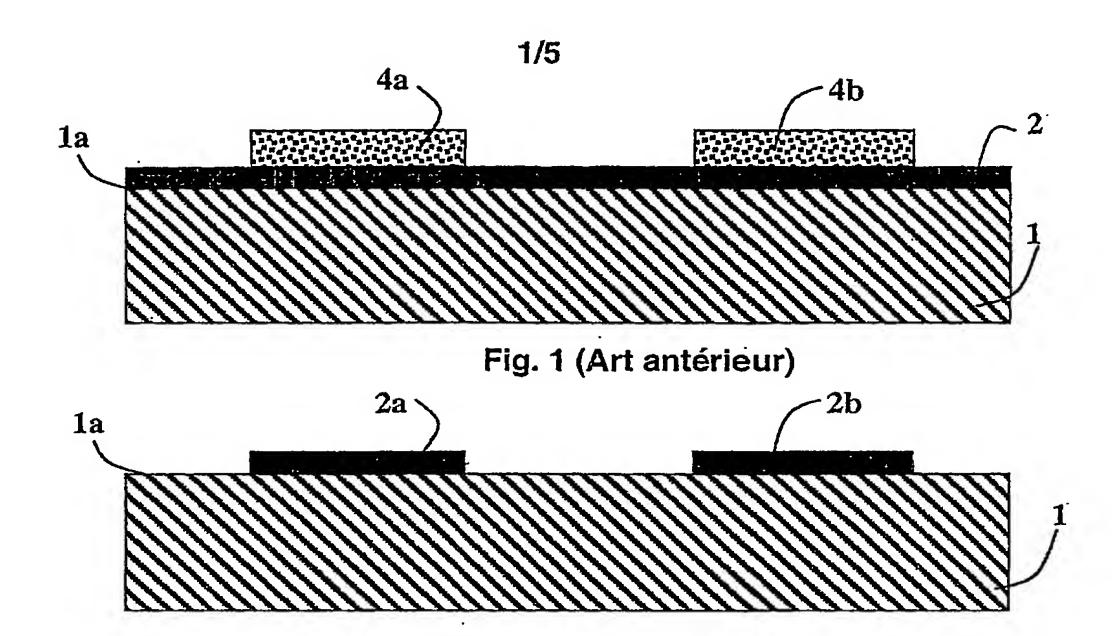


Fig. 2 (Art antérieur)

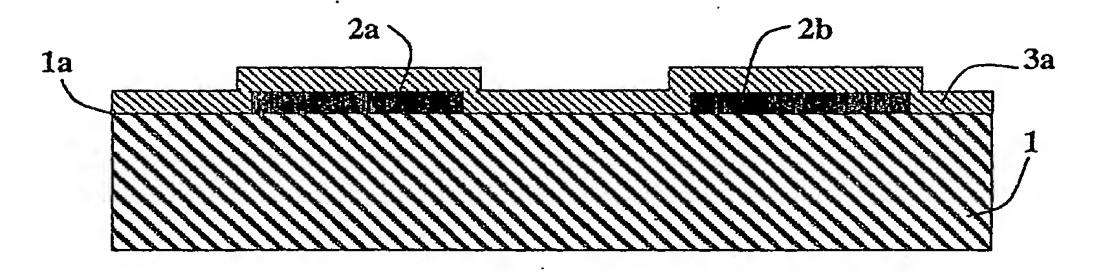


Fig. 3 (Art antérieur)

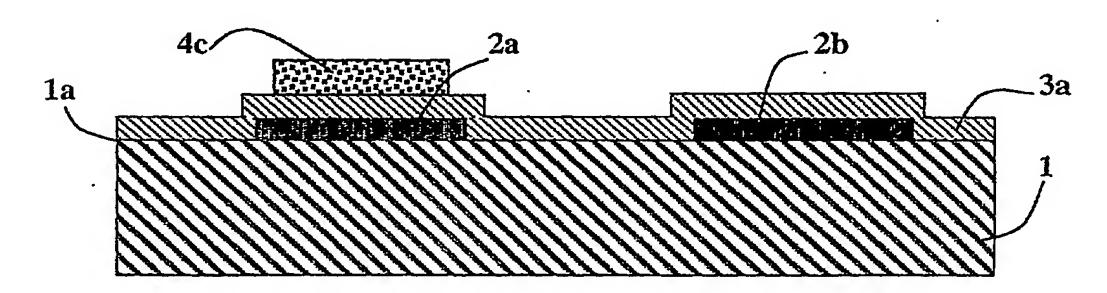


Fig. 4 (Art antérieur)

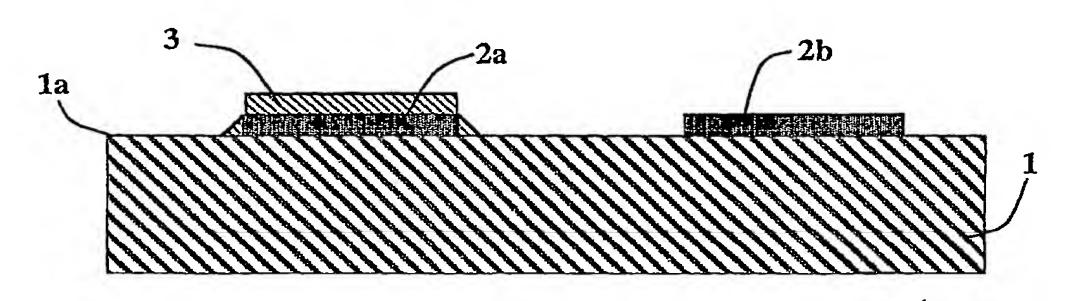


Fig. 5 (Art antérieur)

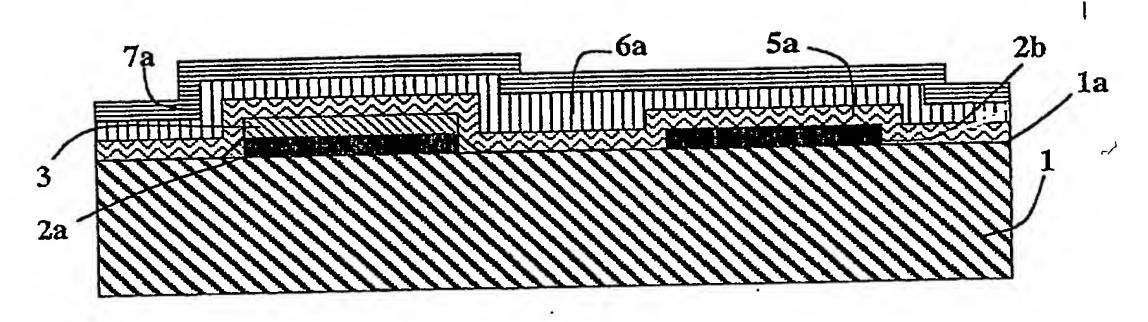


Fig. 6

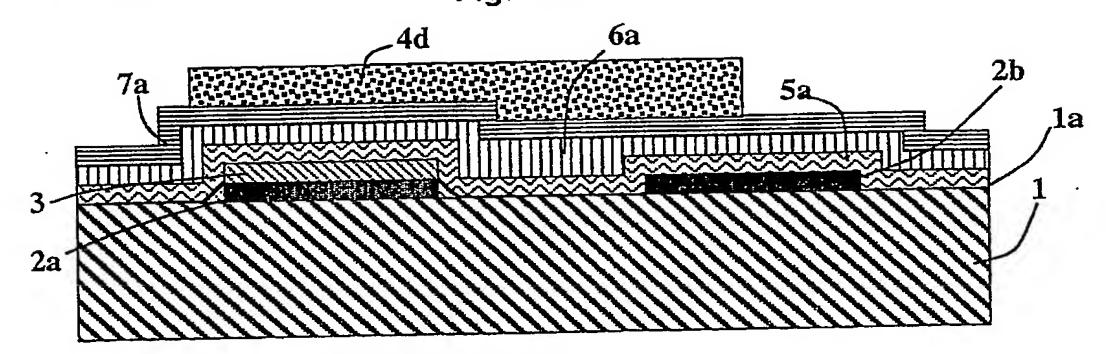


Fig. 7

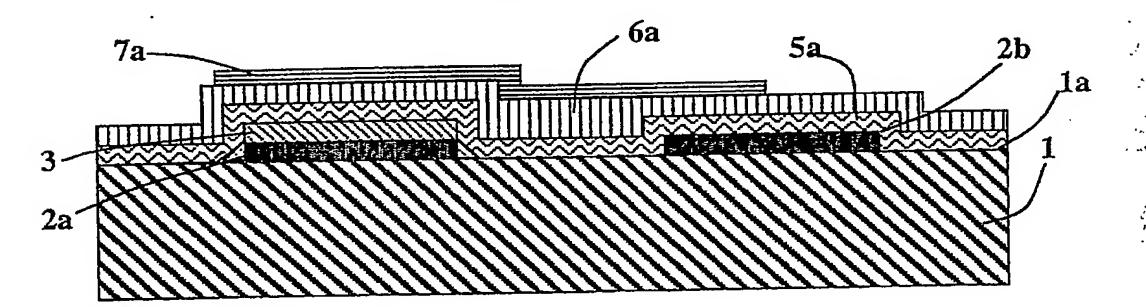


Fig. 8

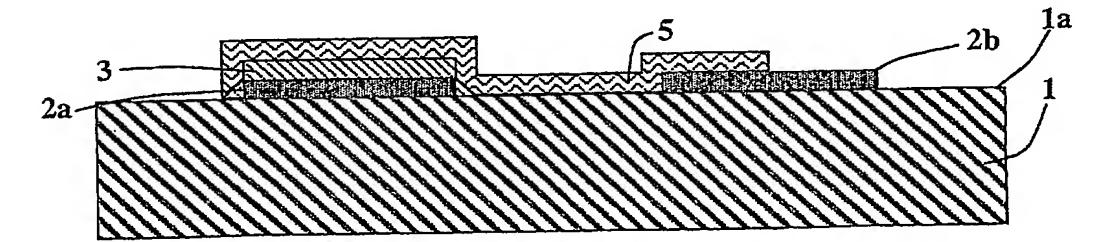


Fig. 9

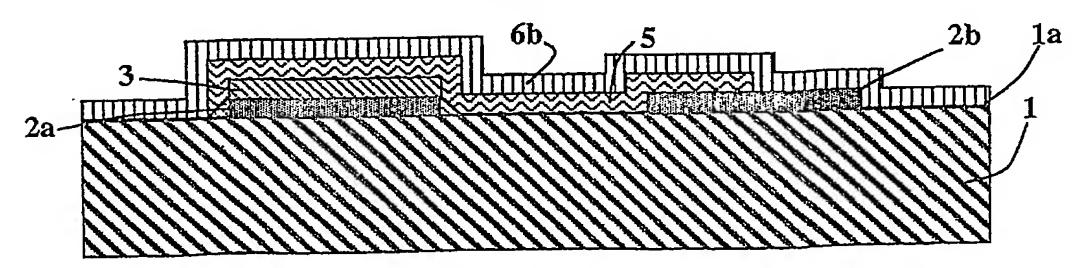


Fig. 10



3/5

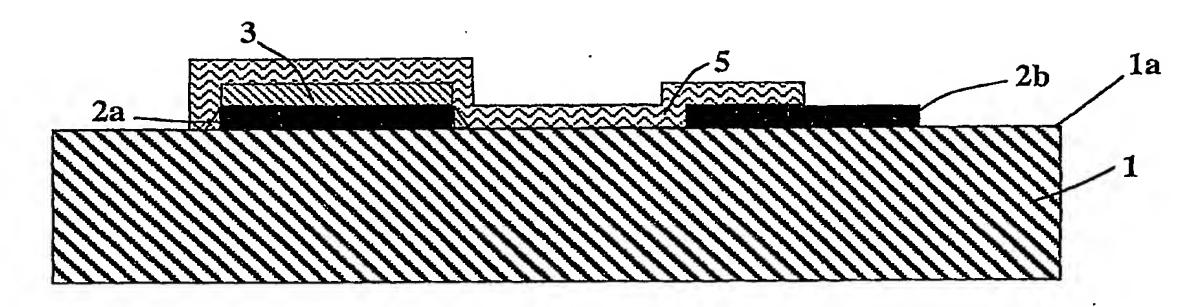


Fig. 11

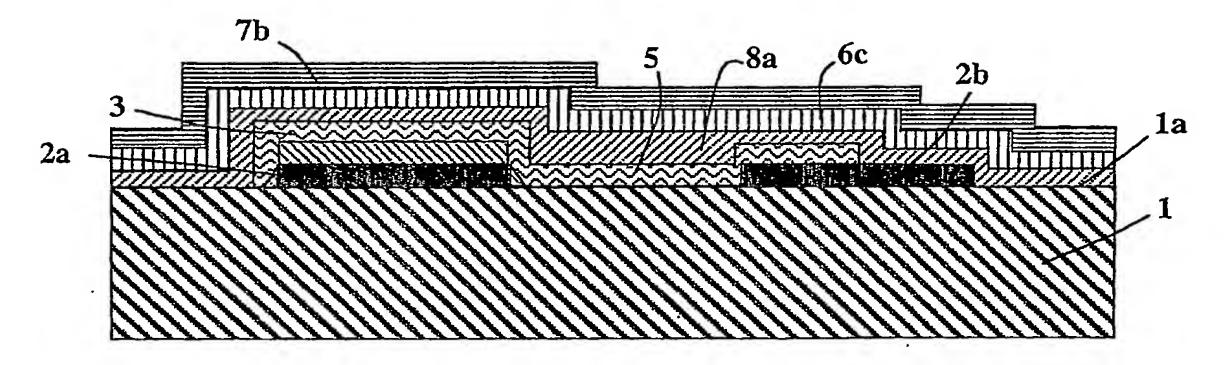


Fig. 12

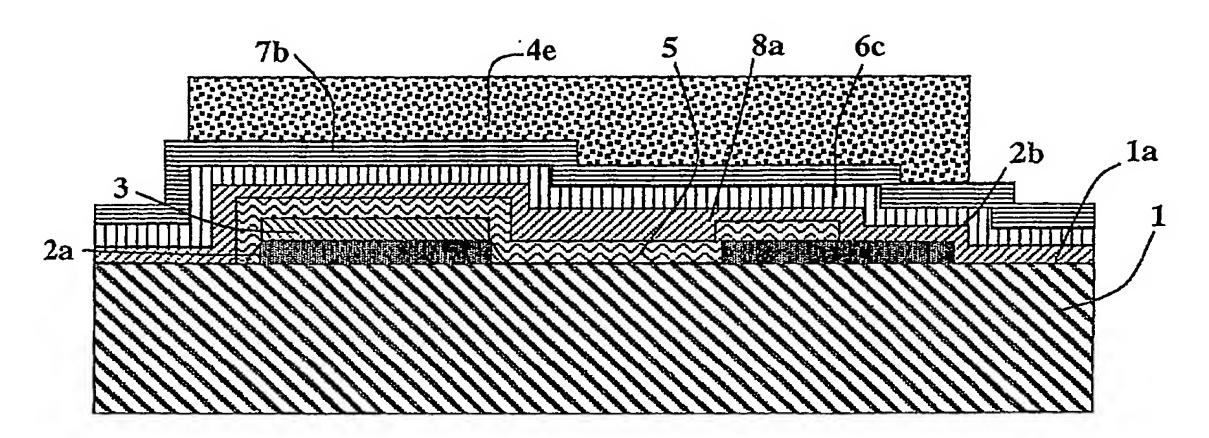


Fig. 13

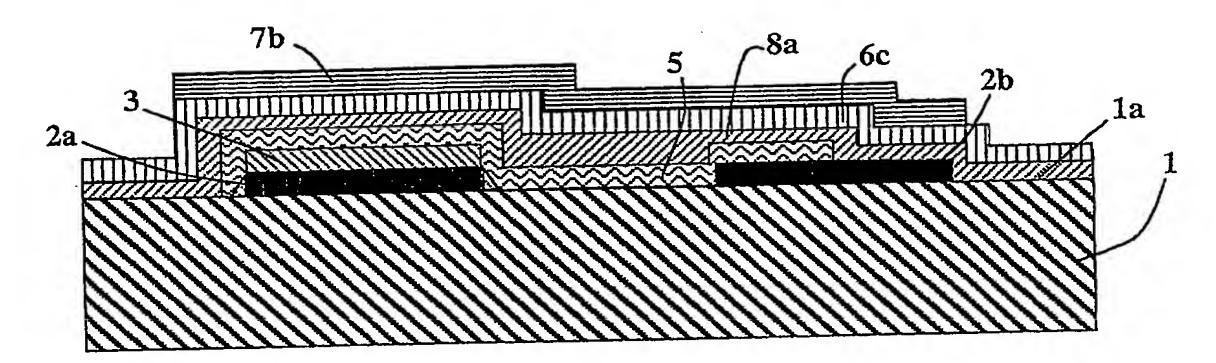
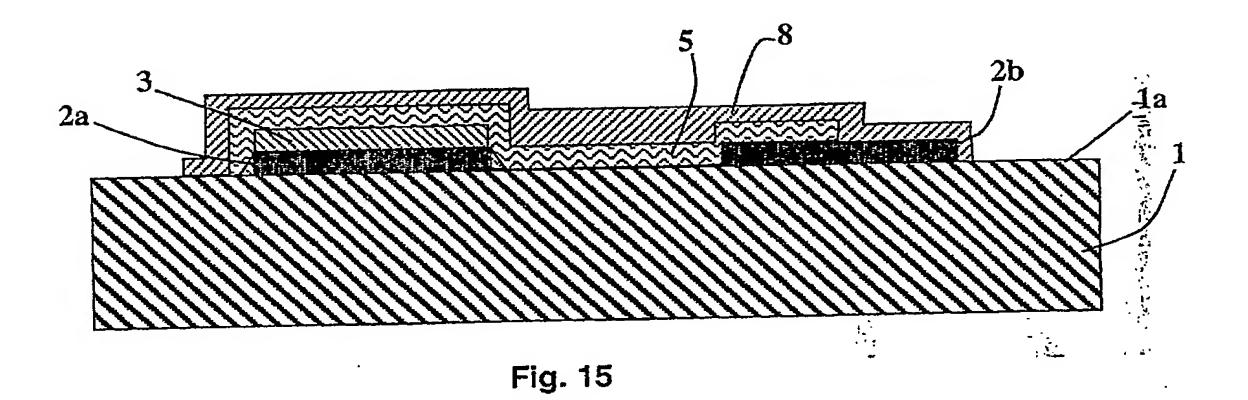


Fig. 14



3 2b 1a 2b 1a 1

Fig. 16

5/5

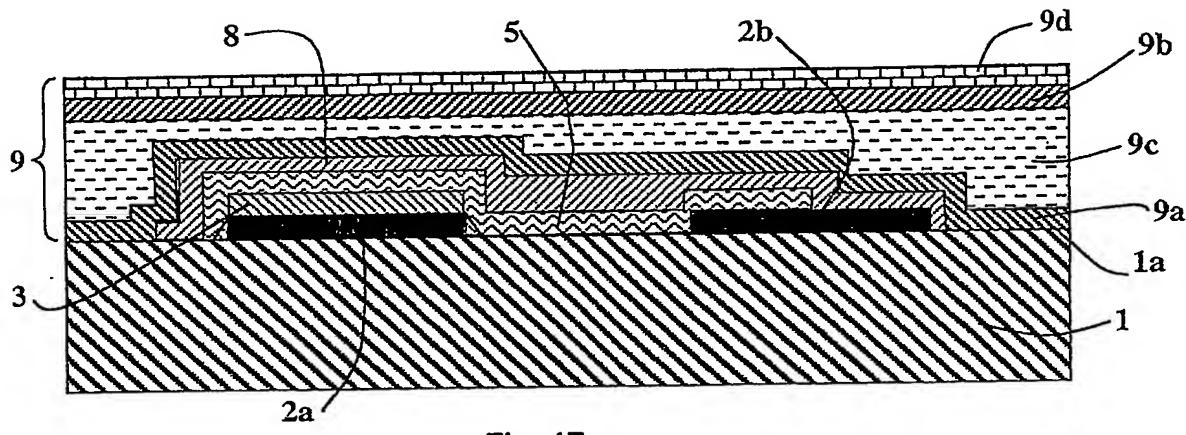


Fig. 17



#### **BREVET D'INVENTION**

#### CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



#### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

22 (1) 52 04 52 04 Talanonia + 22 (1) 42 94 86 54

#### DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1/ 2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

elephone: 33 (1) 53 04 53 04 Telecopie: 33 (1) 42 34 66 54	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	DB 113 @ W / 270801
	PA1809FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0313325	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espace	es maximum)	10
Procédé de fabrication d'une	micro-batterie au lithium.	
•	•	

LE(S) DEMANDEUR(S):

Commissariat à l'Energie Atomique

#### DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):

1 Nom		Gaillard	
Prénoms		Frédéric	
Adresse	Rue	Rue des Tallifardières	
710.000	Code postal et ville	38500 Voiron	
Société d'a	ppartenance (facultatif)		
2 Nom		Plissonnier	
Prénoms		Marc	
Adresse	Rue	2, Impasse des Camélias	
7141 0000	Code postal et ville	38320 Eybens	
Société d'a	ppartenance (facultatif)		
3 Nom		Salot	
Prénoms		Raphaël	
Adresse	Rue	Lot Verduret 259, Route du Mas	
	Code postal et ville	38250 Lans en Vercors	
Société d'a	appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) **OU DU MANDATAIRE** 

Gérard Hecké 95-1201 CPI

Marie-Andrée Jouvray 01-0410 CPI

(Nom et qualité du signataire)



# BEST AVAILABLE COPY



#### BREVET D'INVENTION

#### CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DEPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08

Téléphone: 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie: 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2/ 2

İŅŲ

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

S livelicals he some has tes memos personnes

DB 113 @ W / 270601

cichindie 1 00 (x) 00	04 20 04 (5) 5000000 : 00 (1-) 1- 0 (1-)	Cet imprimé est à remplir lisiblen	nent à l'encre noire DS 113 @ W / 270801	
Vos références	pour ce dossier (facultatif)	PA1809FR		
	FREMENT NATIONAL	0313325	•	
TITRE DE L'INV	ENTION (200 caractères ou esp			
	EUR(S): ariat à l'Energie A	tomique		
	EN TANT QU'INVENTEUR	(s):		
1 Nom		Stéphanie		
Prénoms		58 rue Général Ferrie	<u> </u>	
Adresse	Rue			
	Code postal et ville	38100 Grenoble		
Société d'a	ppartenance (facultatif)			
2 Nom				
Prénoms	<del></del>			
Adresse	Rue			
	Code postal et ville			
Société d'a	ppartenance (facultatif)			
3 Nom	•			
Prénoms		<u> </u>		
Adresse	Rue			
	Code postal et ville			
	ppartenance (facultatif)			
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre				
DATE ET S DU (DES) OU DU MA	SIGNATÙRE(S) DEMANDEUR(S) ANDATAIRE ualité du signataire)	Gérard Hecké CPI 95-1201	Marie-Andrée Jouvray CPI 01-0410	